

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003684

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-58142  
Filing date: 02 March 2004 (02.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

25.02.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   3 月   2 日  
Date of Application:

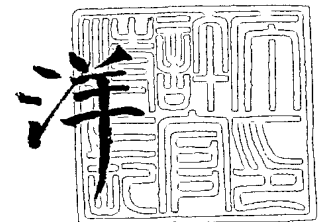
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 5 8 1 4 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 5 8 1 4 2 ]

出      願      人            株 式 会 社 ト ク ヤ マ  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 8 5 6 0

【書類名】 特許願  
【整理番号】 TTP0403023  
【提出日】 平成16年 3月 2日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 - 1 株式会社トクヤマ内  
    【氏名】 古賀 義明  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 - 1 株式会社トクヤマ内  
    【氏名】 宗正 和彦  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003182  
    【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ  
    【代表者】 中原 茂明  
    【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ 知的財産  
                部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003584  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

製紙排水に、 $\text{Si}/\text{Al}$ モル比が0.2～1.5のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、該製紙排水のpHを5～7に調整した後、更に有機高分子凝集剤を添加することを特徴とする製紙排水の処理方法。

**【請求項 2】**

前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤のpHが1.5～2.5であって、且つ $\text{SiO}_2$ 濃度が5～25 g/Lであることを特徴とする請求項1に記載の製紙排水の処理方法。

**【請求項 3】**

紙製造工程、珪酸ソーダ水溶液とハロゲンを含まない鉍酸との反応によってシリカゾルを生成するシリカゾル生成工程、前記シリカゾル生成工程で得られるシリカゾルに硫酸アルミニウムを添加して、 $\text{Si}/\text{Al}$ モル比が0.2～1.5のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を調整する凝集剤調整工程、前記紙製造工程より排出される製紙排水に、前記凝集剤調整工程で得られるシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、該製紙排水のpHを5～7に調整した後、更に有機高分子凝集剤を添加する製紙排水処理工程、及び前記製紙排水処理工程で得られる凝集沈殿物を分離した処理水を、前記紙製造工程に循環利用する処理水循環工程よりなることを特徴とする紙の製造方法。

**【請求項 4】**

前記凝集剤調整工程で得られるシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤のpHが1.5～2.5であって、且つ $\text{SiO}_2$ 濃度が5～25 g/Lであることを特徴とする請求項3に記載の紙の製造方法。

**【請求項 5】**

前記紙製造工程が、歩留向上剤を使用するものであって、前記シリカゾル生成工程で得られるシリカゾルの一部を前記紙製造工程の歩留向上剤として、紙製造工程に供給する歩留向上剤供給工程を含むことを特徴とする請求項3又は4に記載の紙の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】製紙排水の処理方法及び紙の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、製紙排水の新規な処理方法、及び紙の新規な製造方法に関する。詳しくは、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を使用した製紙排水を凝集処理する製紙排水の処理方法、凝集処理した処理水を紙製造工程に循環利用する紙の製造方法、及びシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤に用いるシリカゾルを生成するシリカゾル生成工程を紙の製造に有効利用することができる紙の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

製紙工場において排出される、古紙製造排水、塗工液排水、機械パルプ排水、抄紙工程排水等に由来する製紙排水には、繊維分、填料、顔料等が含まれ、これらが懸濁した状態で存在している。

【0003】

上記のような製紙排水の処理方法としては、一般に、該製紙排水に、硫酸アルミニウム、またはポリ塩化アルミニウム等の無機凝集剤を加え、懸濁物質を凝集させて処理する方法が知られている。

【0004】

しかしながら、製紙排水の処理に硫酸アルミニウム等の無機凝集剤を使用した場合には、懸濁物質の凝集能力が低いため、無機凝集剤の添加量を増加させなければならず、更に、微細な懸濁物質が残存するため、凝集処理した処理水を紙の製造工程に循環利用できるまで濁度を低下させることは困難であった。また、ポリ塩化アルミニウム等の塩化物である無機凝集剤を使用した場合には、凝集させた沈殿物中の塩素濃度が高くなるため、該沈殿物の処理、廃棄が難しくなるといった問題があった。

【0005】

一方、無機凝集剤と有機高分子凝集剤とを組み合わせた製紙排水の処理方法も知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0006】

しかしながら、特許文献1に記載されている方法においても、凝集処理を行った処理水を、紙の製造工程に循環利用できるまで濁度を低下させることは困難であった。

【0007】

【特許文献1】特開平5-302291号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明は、懸濁物質の凝集能力が高く、凝集させた沈殿物を分離した処理水を、紙の製造工程に循環できるほど濁度が低いものとして行うことができ、且つ凝集させた沈殿物を、セメントの原燃料、バイオ発電への有効利用等の有効資源として再利用することができる製紙排水の処理方法を提供することを目的とする。また、本発明は、紙の製造において、シリカゾルからシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を製造することにより、紙の製造に使用する歩留向上剤と製紙排水の処理に使用する凝集剤との両者に用いるシリカゾルを同一の工程にて製造し、設備の有効利用を目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を続けてきた。その結果、製紙排水を、特定の組成を有するシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を使用して処理することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

即ち、第一の本発明は、製紙排水に、Si/Alモル比が0.2～1.5のシリカー

ルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、該製紙排水のpHを5～7に調整した後、更に有機高分子凝集剤を添加することを特徴とする製紙排水の処理方法である。

#### 【0011】

第二の本発明は、紙製造工程、珪酸ソーダ水溶液とハロゲンを含まない鉍酸との反応によってシリカゾルを生成するシリカゾル生成工程、前記シリカゾル生成工程で得られるシリカゾルに硫酸アルミニウムを添加して、Si/Alモル比が0.2～1.5のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を調整する凝集剤調整工程、前記紙製造工程より排出される製紙排水に、前記凝集剤調整工程で得られるシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、該製紙排水のpHを5～7に調整した後、更に有機高分子凝集剤を添加する製紙排水処理工程、及び前記製紙排水処理工程で得られる凝集沈殿物を分離した処理水を、前記紙製造工程に循環利用する処理水循環工程よりなることを特徴とする紙の製造方法である。

#### 【0012】

また、第三の本発明は、前記紙の製造方法において、前記紙製造工程が、歩留向上剤を使用するものであって、前記シリカゾル生成工程で得られるシリカゾルの一部を前記紙製造工程の歩留向上剤として、紙製造工程に供給する歩留向上剤供給工程を含む紙の製造方法である。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明の製紙排水の処理方法では、凝集沈殿物を分離した処理水中の濁度が低いため、該処理水を紙の製造工程に循環利用することができる。

#### 【0014】

また、凝集させた沈殿物は、セメントの原燃料、バイオ発電への有効利用等の有価資源として再利用することができるため、環境負荷を低減させることができる。

#### 【0015】

更に、本発明においては、シリカゾルからシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を製造することにより、紙の製造に使用する歩留向上剤と製紙排水の処理に使用する凝集剤との両者に用いるシリカゾルを、同一の工程にて製造することができ、設備の有効利用が可能となる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0016】

以下、本発明について詳細に説明する。

#### 【0017】

本発明において、製紙排水とは、古紙製造排水、塗工排水、機械パイプ排水、抄紙工程排水、パルプ製造工程等に由来する排水を示すものであり、これら排水を活性汚泥処理した排水、及び該活性汚泥処理した排水を、更に硫酸アルミニウム等で処理した排水であってもよい。尚、一般的に、前記製紙排水は、繊維分、填料、顔料等の懸濁物質を含み、濁度20～200度程度のものである。

#### 【0018】

本発明において、多量の製紙排水を処理する場合には、製紙排水の濁度は、それぞれの製紙排水により異なるため、少量の製紙排水を用いて、事前に最適処理条件を見出した後、処理することが好ましい。

#### 【0019】

本発明において、処理する製紙排水のpHは、特に制限されるものではなく、製紙排水の濁度と、使用するSi/Alモル比が0.2～1.5のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤の濃度、pHにより適宜調整することができる。

#### 【0020】

つまり、処理する製紙排水のpHは、Si/Alモル比が0.2～1.5のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、凝集効率が最も向上するpHが5～7になるように、予め調整することができる。

## 【0021】

本発明において、前記処理する製紙排水の pH は、後記に詳述する Si / Al モル比が 0.2 ~ 1.5 のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤の好ましい態様である、pH が 1.5 ~ 2.5 であって、且つ SiO<sub>2</sub> 濃度が 5 ~ 25 g / L のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、該製紙排水の pH を 5 ~ 7 に調整する場合には、以下通り、予め調整することができる。

(1) 処理する製紙排水の pH が 5 を超える場合、前記処理する製紙排水の pH は、製紙排水の濁度等によって、ハロゲンを含まない鉱酸、又はアルカリ液で適宜調整することができる。例えば、前記処理する製紙排水の pH を、ハロゲンを含まない鉱酸、又はアルカリによって、予め所望の pH に調整し、前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、該製紙排水の pH を 5 ~ 7 に調整することができる。尚、当然のことながら、元々所望の pH である場合には、pH を予め調整する必要はない。

(2) 処理する製紙排水の pH が 5 未満である場合、前記処理する製紙排水の pH は、製紙排水の濁度等によって、アルカリで適宜調整することができる。例えば、前記処理する製紙排水の pH を、アルカリによって、予め pH が 5 を超える所望の pH に調整し、前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、該製紙排水の pH を 5 ~ 7 とすることができる。

## 【0022】

尚、前記 (1)、(2) において、処理する製紙排水の所望の pH は、少量の製紙排水を用いて、事前に最適条件を見出すことにより、決定することができる。

## 【0023】

本発明において、前記の通り、処理する製紙排水の pH を予め調整する必要がある場合には、該製紙排水にハロゲンを含まない鉱酸、又はアルカリを添加して、所望の pH とすることができる。ハロゲンを含まない鉱酸を例示すれば、硫酸が挙げられる。ハロゲンを含む鉱酸を使用すると、製紙排水を処理した際に得られる沈殿物中にハロゲン含有量が高くなり、該沈殿物をセメントの原燃料等の有価資源として使用できなくなるため好ましくない。一方、アルカリを例示すれば、水酸化ナトリウム、石灰乳等が挙げられる。

## 【0024】

本発明において、製紙排水の処理に使用する無機高分子凝集剤は、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤である。シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を使用することにより、濁度を低下させる効果が顕著に現れ、凝集沈殿物を分離した処理水を紙の製造工程に循環利用することが可能となる。

## 【0025】

また、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を使用することにより、製紙排水を処理した際に得られる沈殿物中にシリカ、アルミニウムの成分が多くなるため、セメントの原燃料として有効に利用しやすくなる。

## 【0026】

尚、シリカー鉄系無機高分子凝集剤を使用した場合には、鉄イオンにより、処理した製紙排水が着色してしまい、凝集沈殿物を分離した処理水を循環利用することができなくなる。

## 【0027】

本発明において、前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤は、Si / Al のモル比が 0.2 ~ 1.5 である。Si / Al のモル比が 0.2 未満の場合は、処理した製紙排水の濁度を十分に低下させることができないため好ましくない。また、Si / Al のモル比が 1.5 を超える場合にも、製紙排水の濁度を低下させることが出来ないため好ましくない。

## 【0028】

本発明において、前記 Si / Al モル比が 0.2 ~ 1.5 であるシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を調整する方法は、特に制限されるものではなく、珪酸ソーダ水溶液とハロゲンを含まない鉱酸との反応によってシリカゾルを生成し、該シリカゾルに硫酸ア

ルミニウムを添加することにより調整することができる。

#### 【0029】

得られるシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤が優れた効果を示すためには、例えば、特開 2003-221222 号公報等に記載されているような方法でシリカゾルを生成した後、該シリカゾルに硫酸アルミニウムを添加して調整することが好ましい。即ち、珪酸ソーダ水溶と硫酸等のハロゲンを含まない鉍酸とを衝突混合させて得られる混合物を熟成させ、該熟成させた混合物を希釈してシリカゾルを生成させた後、該シリカゾルに硫酸アルミニウムを添加して調整する方法を採用することが好ましい。尚、前記熟成とは、シリカゾルを含む混合物において、該シリカゾルの重合を進行させることを意味するものである。

#### 【0030】

前記希釈したシリカゾルは、紙の歩留向上剤としても使用する場合、 $\text{SiO}_2$  濃度が  $10 \sim 30 \text{ g/L}$ 、 $25^\circ\text{C}$  で測定される粘度が  $3 \sim 6 \text{ mPa} \cdot \text{S}$  の範囲のものにすることが好ましい。更に、前記希釈したシリカゾルに硫酸アルミニウムを添加して調整したシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤は、 $\text{pH}$  が  $1.5 \sim 2.5$  であって、且つ  $\text{SiO}_2$  濃度が  $5 \sim 25 \text{ g/L}$  の範囲のものにすることが、 $\text{pH}$  と  $\text{SiO}_2$  濃度のバランスがとれたものとすることができるため好ましい。

#### 【0031】

前記珪酸ソーダ水溶液と鉍酸を衝突混合させて得られるシリカゾルを使用して、 $\text{Si}/\text{Al}$  モル比が  $0.2 \sim 1.5$  であるシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を調整することによって、重合度が高く、数珠状の構造が増大したシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を短時間で効率良く調整することができる。

#### 【0032】

また、前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤は、ナノ粒子であることから、微細パルプ繊維と微粒子の吸着作用を増大させることができる。更に、前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤は、 $\text{Al}^{3+}$  等によるパルプ繊維等の吸着効果と、シリカ分による微粒子等の凝集沈殿効果とを同時に発揮するため、シリカゾルと硫酸アルミニウムを別々に添加する系よりも優れた効果を発揮できるものと考えられる。

#### 【0033】

本発明において、前記  $\text{Si}/\text{Al}$  モル比が  $0.2 \sim 1.5$  であるシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤の添加量は、処理する製紙排水の種類、性状等によって適宜調整してやればよいが、製紙排水量に対して、 $1 \sim 250 \text{ (mg-Al/L)}$  の濃度で使うことが好ましい。

#### 【0034】

本発明において、製紙排水を処理する場合、製紙排水に、 $\text{Si}/\text{Al}$  のモル比が  $0.2 \sim 1.5$  のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、該製紙排水の  $\text{pH}$  を  $5 \sim 7$  に調整することが重要である。

#### 【0035】

即ち、前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加した製紙排水の  $\text{pH}$  が 5 未満の場合、或いは、 $\text{pH}$  が 7 を超える場合には、凝集効率を十分に高めることができず、後記の有機高分子凝集剤を添加しても、濁度が低下せず、本発明の目的を達成することができない。

#### 【0036】

本発明において、前記  $\text{Si}/\text{Al}$  モル比が  $0.2 \sim 1.5$  であるシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、 $\text{pH}$  を  $5 \sim 7$  に調整した製紙排水には、更に、有機高分子凝集剤が添加される。有機高分子凝集剤を更に加えることにより、凝集処理の効率を向上させることができる。

#### 【0037】

本発明に使用する有機高分子凝集剤としては、特に制限されるものではなく、公知のノニオン性、アニオン性、カチオン性高分子凝集剤を使用することができ、中でもノニオン



性高分子凝集剤を主成分とするものが好ましい。具体的なノニオン性高分子凝集剤を主成分とするものを例示すれば、クリフロック（商品名：栗田工業社製）を挙げることができる。また、添加する有機高分子凝集剤の添加量は、製紙排水及び該有機高分子凝集剤の種類や性質に応じて、適宜調節してやればよいが、前記 pH を 5～7 に調整した製紙排水に対して、0.1～10 mg/L であることが好ましい。

#### 【0038】

本発明において、前記有機高分子凝集剤を添加した後、凝集させた沈殿物を分離する方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法を使用することができ、具体的な方法を例示すれば、デカンテーション、フィルタープレス、遠心分離、ベルトフィルター、多重円盤脱水機、スクリュープレス等の方法が挙げられる。

#### 【0039】

本発明において、製紙排水から凝集沈殿物を分離した処理水は、後記の測定方法による濁度が 8 度以下のものとすることができる。そのため、前記凝集沈殿物を分離した処理水は、紙の製造へ循環利用することが可能となる。

#### 【0040】

本発明において、凝集させた沈殿物は、塩素濃度が低く、アルミニウム、シリカを含むため、セメントの原燃料、バイオ発電への有効利用等の有価資源として再利用することができる。

#### 【0041】

本発明において、前記の製紙排水の処理方法を適用した、紙の製造方法の好ましい態様を例示すれば、紙製造工程、珪酸ソーダ水溶液とハロゲンを含まない鉍酸との反応によってシリカゾルを生成するシリカゾル生成工程、前記シリカゾル生成工程で得られるシリカゾルに硫酸アルミニウムを添加して、Si/Al モル比が 0.2～1.5 のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を調整する凝集剤調整工程、前記紙製造工程より排出される製紙排水に、前記凝集剤調整工程で得られる前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、該製紙排水の pH を 5～7 に調整した後、更に有機高分子凝集剤を添加する製紙排水処理工程、及び前記製紙排水処理工程で得られる凝集沈殿物を分離した処理水を、前記紙製造工程に循環利用する処理水循環工程よりなることを特徴とする紙の製造方法を挙げることができる。

#### 【0042】

尚、本発明において、前記紙製造工程とは、原料であるチップや古紙から、製品が得られるまでの工程を示すものである。

#### 【0043】

本発明において、前記凝集剤調整工程において得られる Si/Al モル比が 0.2～1.5 のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤は、pH が 1.5～2.5 であって、且つ SiO<sub>2</sub> 濃度が 5～25 g/L であることが好ましい。

#### 【0044】

本発明において、前記紙の製造方法は、紙製造工程が、歩留向上剤を使用するものであって、前記シリカゾル生成工程で得られるシリカゾルの一部を前記紙製造工程の歩留向上剤として、紙製造工程に供給する歩留向上剤供給工程を含むこともできる。

#### 【0045】

シリカゾル生成工程で得られるシリカゾルの一部を製紙の歩留向上剤として使用することにより、紙製造工程、製紙排水処理工程の両方に使用することができるシリカゾルを同一工程で製造することができるため、設備を有効に活用することができる。更に、凝集剤調整工程において使用する硫酸アルミニウムが、紙製造工程で使用するものを用いれば、より設備の有効活用が可能となる。尚、本態様の工程図を図 1 に示す。

#### 【実施例】

#### 【0046】

以下、本発明を更に具体的に説明するため実施例を示すが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

## 【0047】

尚、実施例及び比較例に掲載した測定値は、以下の方法によって行ったものである。  
(測定方法)

濁度、pHの測定は以下の方法で測定した。

## 1) 濁度 (度: カオリン)

JIS K0101に準じて、分光光度計 (波長: 660 nm, セル長: 10 mm) により、凝集処理後の上澄み液の濁度を測定した。

## 2) pH測定

TOA-HM35V (東亜デケーケー工業株式会社製) で測定した。

## 【0048】

(シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤の製造方法)

製造例1~2、および比較製造例1~2

市販の珪酸ソーダ及び硫酸を水で希釈した、希釈珪酸ソーダ ( $\text{SiO}_2$ : 257.1 g/L,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 83.2, MR: 3.19) と希釈硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 197.3 g/L) を大きさ40 mm\*40 mmの大きさのY字タイプの衝突反応器を用いて、珪酸ソーダ流量6.59 L/min. 流速15.6 m/sec (ノズル径: 3.0 mm) と希硫酸流量5.05 L/min. 流速13.7 m/sec. (ノズル径: 2.8 mm) で反応し、排出時の流速2.5 m/sec. にして、13分反応し、151 Lのシリカゾル ( $\text{SiO}_2$ : 145 g/L) を得た。次にこのシリカゾルを攪拌することなく、液の粘度が12 mPa・sに成るまで、熟成した後、水1392 Lで希釈して、 $\text{SiO}_2$  濃度14 g/Lの希釈シリカゾルを製造した。この時のpHは1.92と成った。

## 【0049】

この希釈シリカゾルの一部は、そのまま抄紙工程へ添加し、歩留向上剤として、使用した。又、一部には硫酸バンドを混合し、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤として製紙排水の凝集剤として使用した。

## 【0050】

シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤で、モル比の異なる物は、表1に示す条件で製造した。尚、使用した硫酸バンド中の $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度は106 g/Lであった。

## 【0051】

【表1】

表1

	希釈シリカゾル (L)	硫酸バンド 量 (L)	シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤			
			Si/Al (モル比)	$\text{SiO}_2$ 濃度 (g/L)	pH	Al 濃度 (g/L)
製造例1	1	0.22	0.5	17.3	1.97	15.2
製造例2	1	0.11	1.0	16.6	1.95	8.3
比較製造例1	1	1.25	0.09	4.40	2.01	21.2
比較製造例2	1	0.04	3.0	19.3	1.94	2.9

## 【0052】

## 実施例1

抄紙系排水 (濁度: 99.17度、pH: 12.54, COD濃度: 84.5 ppm) 500 mlを500 mlのビーカーに採取し、攪拌速度150 rpmで、攪拌しながら、希硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 30 g/100 ml) でpH調整し、pH5.63にした後、製造例1に示した、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤のSi/Alモル比0.5の溶液を0.07 ml (2 mg-Al/L) 添加し、5分間攪拌した。この時の前記排水のpHは5.40であった。次に、0.2%濃度のクリフロックP362 (商品: 栗田工業社製) を0.3 ml (1 mg/L相当) 添加し、攪拌速度40 rpmで5分間攪拌し、10分間静置し、凝集処理後の処理水として上澄み液をサンプリングし、濁度、COD濃度を

測定した。この時の処理水の分析値は、濁度 1.83、COD 濃度 38.6 ppm となった。また、前記上澄み液 60 ml を、孔径 1  $\mu$ m のろ紙を用いてろ過し、ろ紙上の残留重量を測定したが、10 ppm 以下であった。その結果を表 2 に示す。

#### 【0053】

##### 実施例 2

アクチ処理水排水（濁度：115.9 度、pH：12.19）2000 ml を 2000 ml のビーカーへ採取し、希硫酸で pH 調整せず、製造例 1 の Si/Al モル比 0.5 のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を 18.4 ml（140 mg-Al/L）添加することにより、前記排水の pH を 6.02 とし、クリフロック P362 を 1.6 ml にした以外は実施例 1 と同様に実施した。この時の処理水の分析値は、濁度 0.46 度、COD 濃度 60.4 ppm となった。また、実施例 1 と同様に上澄み液中の残留重量を測定したが 10 ppm 以下であった。その結果を表 2 に示す。

#### 【0054】

##### 実施例 3

KP 排水（濁度：519 度、pH：11.09）2000 ml を 2000 ml のビーカーへ採取し、希硫酸で pH 調整せず、製造例 1 の Si/Al モル比 0.5 のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を 26.3 ml（200 mg-Al/L）を添加することにより、前記排水の pH を 5.07 とし、クリフロック P362 を 1.6 ml にした以外は実施例 1 と同様に実施した。この時の処理水の分析値は、濁度 1.03 度、COD 濃度 131 ppm となった。また、実施例 1 と同様に上澄み液中の残留重量を測定したが 10 ppm 以下であった。その結果を表 2 に示す。

#### 【0055】

##### 実施例 4

クラリファイヤー処理水（濁度：20 度、SS 濃度：25 ppm、COD 濃度：57.1、pH：6.59）2000 ml を 2000 ml のビーカーに採取し、希硫酸で pH 調整せず、製造例 1 の Si/Al モル比 0.5 のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を 0.4 ml 添加することにより、前記クラリファイヤー処理水の pH を 5.93 とし、クリフロック P362 を 1.6 ml にした以外は実施例 1 と同様に実施した。この時の処理水の分析値は、濁度 2.29 度、COD 濃度 41.3 ppm となった。また、実施例 1 と同様に上澄み液中の残留重量を測定したが 10 ppm 以下であった。その結果を表 2 に示す。

#### 【0056】

##### 実施例 5

晒し系排水（pH：1.82）1000 ml を 1000 ml ビーカーへ採取し、石灰乳（CaO：11.8 g/100 ml）で pH を 11.92 とし、製造例 1 の Si/Al モル比 0.5 のものを希釈して、（Al：0.4 g/100 ml）としたシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を 25 ml 添加することにより、前記排水の pH 6.20 とし、クリフロック P362 を 0.9 ml にした以外は実施例 1 と同様に実施した。この時の処理水の分析値は、濁度 3.39 度となった。その結果を表 2 に示す。

#### 【0057】

##### 実施例 6

塗工液排水（濁度：128 度、pH：6.46）300 ml を 300 ml のビーカーへ採取し、pH 調整を行わず、製造例 1 の Si/Al モル比 0.5 のものを希釈して、（Al 濃度：0.4 g/100 ml）としたシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を 15 ml（200 mg-Al/L）添加することにより、前記排水の pH を 5.93 とし、クリフロック P362 を 0.3 ml にした以外は実施例 1 と同様に実施した。この時の処理水の分析値は、濁度 4.39 と成った。その結果を表 2 に示す。

#### 【0058】

##### 実施例 7

実施例 6 において、製造例 2 のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤の Si/Al

モル比が1.0 (Al:0.83 g/100 ml) のものを、添加量7.23 ml (200 mg-Al/L) とすることにより、前記排水のpHを5.94とし、クリフロックP362を0.3 mlにした以外は同様に実施した。この時の処理水の分析値は、濁度5.59度と成った。その結果を表2に示す。

【0059】

比較例1

実施例6において、硫酸バンド (Al:5.64 g/100 ml) を1.06 ml (200 mg-Al/L)、クリフロックP362, 0.3 mlにした以外は同様に実施した。この時の処理水の分析値は、濁度18.74と成った。その結果を表1に示す。

【0060】

比較例2

実施例6において、比較製造例1のシリカ-アルミニウム系無機高分子凝集剤のSi/Alモル比が0.09 (Al:2.12 g/100 ml) のものを、添加量2.83 ml (200 mg-Al/L) にすることにより、該排水のpHを5.95とし、クリフロックP362を0.3 mlにした以外は同様に実施した。この時の処理水の分析値は、濁度10.53度と成った。その結果を表2に示す。

【0061】

比較例3

実施例6において、比較製造例1のシリカ-アルミ系無機高分子凝集剤のSi/Alモル比が3.0 (Al:0.29 g/100 ml) のものを、添加量を20.69 ml (200 mg-Al/L) にすることにより、該排水のpHを5.98とし、クリフロックP362を0.3 mlにした以外は同様に実施した。この時の処理水の分析値は、濁度20.04度となった。その結果を表2に示す。

【0062】

比較例4

実施例1において、希硫酸でのpH調整を4.5にした以外は同様に実施した。シリカ-アルミニウム系無機凝集剤を添加した後の排水のpHは4.40であった。処理水の分析値は、濁度10.3、残留重量は14 ppmであった。その結果を表2に示す。

【0063】

比較例5

実施例1において、希硫酸でのpH調整を9.5にした以外は同様に実施した。シリカ-アルミニウム系無機凝集剤を添加した後の排水のpHは9.20であった。処理水の分析値は、濁度16.20、残留重量は31 ppmであった。その結果を表2に示す。

【0064】

【表 2】

	処理する製紙排水		前処理後 の pH	シリカ-アルミニウム系無機高分子凝集剤		無機高分子 凝集剤添加 後の pH	有機高分子凝 集剤の添加率 (mg/L)	処理水の 濁度
	種類	pH		種類	添加率 (mg-Al/L)			
実施例 1	抄紙系	12.54	5.63	製造例 1	2	5.40	1	1.83
実施例 2	7/7 処理	12.19	12.19	製造例 1	140	6.02	1.6	0.46
実施例 3	KP 系	11.09	10.54	製造例 1	200	5.07	1.6	1.03
実施例 4	カリウム系	6.59	6.59	製造例 1	3	5.93	1.6	2.29
実施例 5	晒し系	1.82	11.92	製造例 1	100	6.20	1.8	3.39
実施例 6	塗工液系	6.46	6.46	製造例 1	200	5.93	2	4.39
実施例 7	塗工液系	6.46	6.46	製造例 2	200	5.94	2	5.59
比較例 1	塗工液系	6.46	6.46	硫酸ナトリウム	200	5.94	2	18.74
比較例 2	塗工液系	6.46	6.46	比較製造例 1	200	5.95	2	10.53
比較例 3	塗工液系	6.46	6.46	比較製造例 2	200	5.98	2	20.40
比較例 4	抄紙系	12.54	4.50	製造例 1	2	4.40	1	10.30
比較例 5	抄紙系	12.54	9.50	製造例 1	2	9.20	1	16.20

表 2

【図面の簡単な説明】

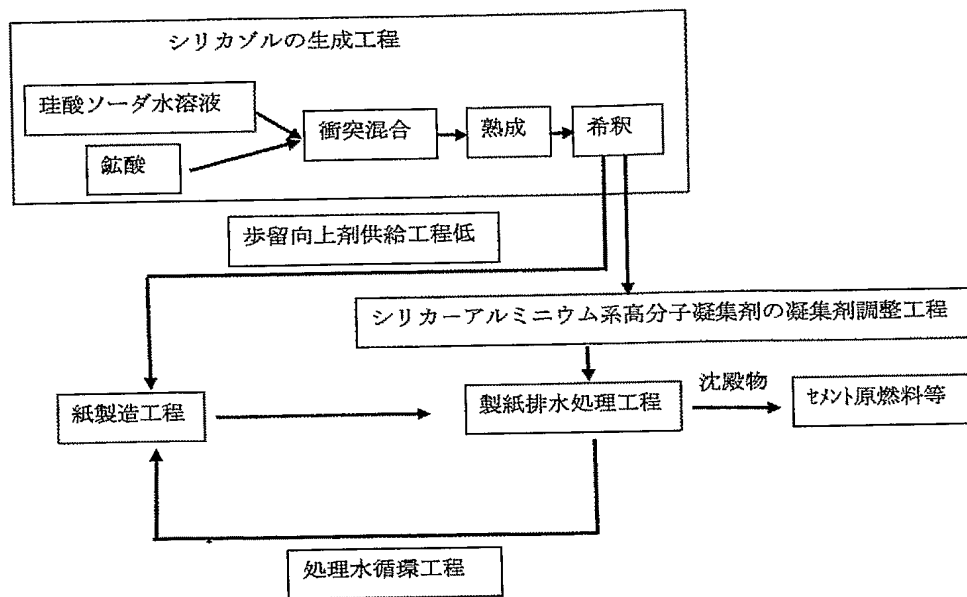
【0065】

【図 1】紙の製造方法の一態様を示した工程図である。

【書類名】 図面

【図 1】

図 1



【書類名】要約書

【要約】

【課題】製紙排水の処理方法において、懸濁物質の凝集能力が高く、更に、微細な懸濁物質が存在することなく凝集処理が可能であるため、該処理により得られる凝集沈殿物を分離した処理水が、紙の製造工程に循環利用することができ、且つ凝集させた沈殿物を有価資源として再利用する製紙排水の処理方法を提供する。

【解決手段】製紙排水に、 $\text{Si} / \text{Al}$ モル比が0.2～1.5のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、該製紙排水のpHを5～7に調整した後、更に有機高分子凝集剤を添加することを特徴とする製紙排水の処理方法。

【選択図】なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 8 1 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 8 2 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市御影町 1 番 1 号

氏 名

株式会社トクヤマ